

Л.В. Присяжна, О.Ю. Федоренко, С.С. Дяков, А.Ю. Гопта

## **ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ ОТРИМАННЯ КЕРАМІЧНОГО КЛІНКЕРУ НА ОСНОВІ ВАЖКОСПКЛИВОЇ ГЛИНИСТОЇ СИРОВИНИ**

### **Вступ**

Реалізація концепції сучасного архітектурного дизайну обумовлює гостру потребу використання ефективних матеріалів, здатних задовольняти споживача як за експлуатаційними, так і декоративними властивостями. До числа таких будівельних матеріалів відносяться, зокрема, стінові, тротуарні та дорожні клінкерні вироби, які відповідають сучасній технології будівництва, мають високі техніко-експлуатаційні властивості, органічно співіснують з іншими будівельними матеріалами та задовольняють вимоги будівельників та дизайнерів. Не зважаючи на існування в наш час широкого спектру сучасних штучних матеріалів, клінкерна будівельна кераміка (цегла, плитка, фасонні вироби тощо) є найбільш затребуваним та екологічним матеріалом, який здавна використовується в країнах Європи. Так, на заході та півночі Європи (в Німеччині, Великобританії, Нідерландах, скандинавських країнах) перевага віддається клінкеру темних кольорів, що надає будовам дорогого і респектабельного вигляду. Натомість східноєвропейські та південноєвропейські країни тяжіють до більш світлих кольорів – солом'яного, білого, сірого або жовтого, що обумовлено як особливостями клімату, так і стародавніми традиціями культури будівництва.

Останнім часом в Україні спостерігається запозичення європейських тенденцій як в архітектурних рішеннях та методах будівництва, так і у виборі будівельних матеріалів. Слід також зазначити, що сьогодні відбувається стаке збільшення об'ємів масового та індивідуального будівництва, що обумовлює підвищений попит на керамічний клінкер різної кольорової гами, форм та фактури [1].

Основною сировиною для отримання високоякісного керамічного клінкеру є пластичні тугоплавкі глини, здатні до спікання при відносно невисоких температурах (1050÷1150 °С), які мають широкий інтервал спеченого стану. Втім, більшість широко розповсюдженої на теренах України глинистої сировини є полімінеральною та важкоспкливою. Використання цієї доступної у всіх відношеннях сировини в технології керамічного клінкеру є вельми привабливим для вітчизняних виробників, що визначає актуальність обраного напрямку досліджень.

Метою роботи є дослідження впливу природних лужних та лужноземельних алюмосилікатів на спікання та фазоутворення керамічних мас на основі важкоспікливих глин. Як базові розглядали полімінеральні глини Верхньосируватського, Залютинського, Шестаківського та Лужківського родовищ, які належать до кислого типу глинистої сировини та відрізняються підвищеним вмістом вільного кварцу [2, 3]. Роль флюсуючих компонентів клінкерних мас виконували матеріали техногенного походження –супутні продукти переробки та збагачення гірських порід (гранітів, сієнітів, пегматитів, тощо), які відносяться до багатотоннажних відходів гірничовидобувного комплексу. Такий підхід до вирішення задачі отримання керамічного клінкеру на основі важкоспікливої глинистої сировини дозволить знизити собівартість та покращити якість виробів, що, в цілому сприятиме підвищенню конкурентоздатності вітчизняної продукції на внутрішньому та зовнішньому ринках матеріалів для будівельної індустрії.

### Експериментальна частина

На попередньому етапі досліджень визначено хіміко-мінеральний склад та властивості відходів збагачення лозуватських пегматитів [4] та відсівів, що утворюються при видобуванні та переробці кальчикських лужноземельних сієнітів [5]. Дисперсний стан відсівів (розмір часточок 0,07-0,16 мм) виключає необхідність попереднього подрібнення, що є значною перевагою для виробництва керамічного клінкеру, технологічними лініями якого не передбачений тонкий помел кам'янистих матеріалів. Результати хімічного аналізу техногенних матеріалів, які використовували як інтенсифікатори спікання та фазоутворення при виготовленні клінкерних матеріалів на основі важкоспікливих глин, представлені в табл.1

Таблиця 1

#### Хімічний склад

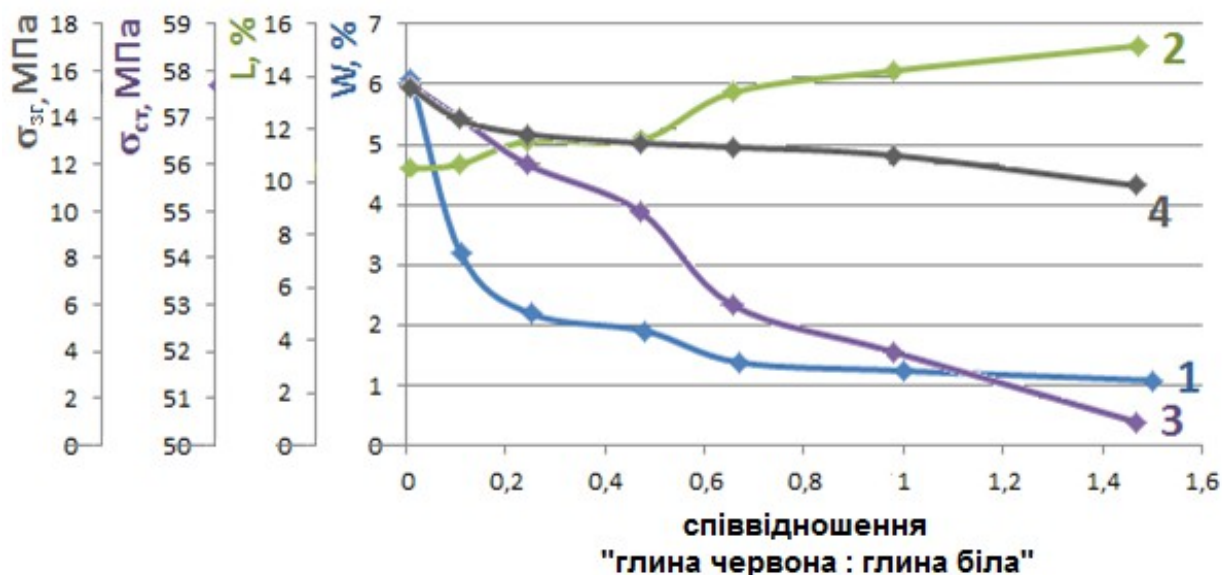
Найменування матеріалу	Масова доля компонента, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	в.п.п
Відхід вуглевидобування (Чумаківська ЦЗФ)	53,92	20,55	4,48	0,10	0,97	0,69	2,40	0,02	16,87
Відхід збагачення пегматитів (ТОВ «Георесурс»)	74,50	14,26	0,74	0,45	0,25	4,40	4,47	-	0,75
Відсів сієнітів (ЧАО «Кальчикський кар'єр»)	64,40	15,04	6,84	3,79	1,81	2,80	3,60	-	1,01

Отримані дані свідчать, що дослідні матеріали містять значну кількість легкоплавких оксидів ( $\Sigma R_2O + RO + Fe_2O_3$  змінюється від 9,57 мас. % для пегматитового відходу до 18,84 мас. % для сієнітових відсівів). Високий вміст оксидів-плавнів 1 і 2 роду є необхідною умовою утворення розплаву для реалізації механізму рідкофазового спікання при випалі клінкерних матеріалів.

На основі аналізу кераміко-технологічних властивостей важкоспівальної червоновипальної глинистої сировини вищевказаних проявів, розроблено серію мас для отримання керамічного клінкеру коричневого та жовтого кольорів. До складу мас як флюсуючий компонент, здатний забезпечити інтенсифікацію спікання полімінеральних глин, вводили відсів кальчикських лужноземельних сієнітів та відходи збагачення лозуватських пегматитів в кількості 15 мас. %. Як біловипальна складова використовувалась каолініто-гідрослюди́ста глина ДБК-2 (АТЗТ «Глини Донбасу»), кількість якої варіювали в межах 34,0 – 85,0 мас. %. Це забезпечило можливість дослідження впливу співвідношення глин на властивості та колір зразків. З метою підсилення жовтого кольору до складу мас № 7 – № 10 вводили добавку  $TiO_2$  в кількості 0,5 мас. % (понад 100 % на суху речовину). Присутність цієї сполуки забезпечує формування кольороутворюючої фази (рутилу), яка є поліморфною формою  $TiO_2$ , стабільною при температурі вище 960 °С, та надає матеріалу жовтого кольору [6].

Лабораторні зразки виготовляли за пластичною технологією. Зразки у вигляді кубів з розмірами 50×50×50 мм та прямокутних паралелепіпедів з розмірами 35×70×10 мм формували з маси, вологість якої в залежності від вмісту полі мінеральної червоновипальної глини варіювалась від 19 до 22 %. Після сушки до залишкової вологості 2 % зразки випалювали в муфельній печі при температурі 1100 °С з годинною витримкою при максимальній температурі. Після випалу зразки охолоджували разом із піччю та досліджували їх властивості, що визначають якість клінкерної керамічної цегли: водопоглинання, загальну усадку, міцність на стиск та згин. Отримані результати представлені на рис.1.

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що із збільшенням долі біловипальної глини ДБК-2 колір зразків змінюється від червоно-коричневого до бежево-жовтого, знижується усадка зразків, зростають їх показники міцності. Натомість водопоглинання зразків дещо зростає. Втім усі отримані зразки за рівнем водопоглинання задовольняють вимоги ДСТУ Б В 2.7-245:2010 до клінкерної керамічної цегли [7]. Високий рівень показників міцності отриманих матеріалів свідчить про придатність розроблених мас до виготовлення дорожнього клінкеру, до якого діючим стандартом висуваються більш суворі вимоги ( $\sigma_{ст} \geq 30$  МПа;  $\sigma_{зг} \geq 4,8$  МПа).



1 – водопоглинання; 2 – загальна лінійна усадка;  
3 – міцність на стиск; 4 – міцність на згин

Рис. 1. Залежність властивостей від співвідношення глин у складі клінкерних мас

За комплексом властивостей для виготовлення стінової клінкерної цегли коричневого кольору рекомендована маса, що містить 75 мас. % важкоспікливої червоновипальної глини та 15 мас. % відсівів кальчикських лужноземельних сієнітів. Для виготовлення дорожнього клінкеру коричневого кольору рекомендована маса, яка містить важкоспікливу червоновипальну глину та біловипальну глину у співвідношенні 1,5 : 1,0 та

15 мас. % кальчикських відсівів. Для отримання клінкерних дорожніх виробів жовтого кольору – маса, для якої вищевказане співвідношення глин становить 1,0 : 1,5, а як флюсуючий компонент використовується відхід збагачення пегматитів в кількості 15 мас. %. Використання мас оптимального складу дозволило отримати при температурі 1100 °С клінкерну цеглу коричневого та жовтого кольорів, властивості якої задовольняють вимоги ДСТУ Б В.2.7-245: 2010 ( $W = 1,08 \div 3,18 \%$ ;  $\sigma_{ст} = 50,5 \div 57,7$  МПа;  $\sigma_{зг} = 11,18 \div 15,27$  МПа). Цей факт свідчить про можливість виготовлення з використанням розроблених мас клінкерних виробів марки М 500, які завдяки високій міцності та зниженому водопоглинанню класифікуються стандартом як дорожній клінкер.

Для мас оптимального складу шляхом побудови кривих Біго, які відтворюють взаємозв'язок вологовмісту та усадки матеріалу в процесі сушки, було визначено критичну вологість, за якої усадка зразка припиняється. Прийнято вважати, що з досягненням критичної вологості напівфабрикати можна сушити вже більш інтенсивно (температура теплоносія більше 70 °С, вологість до 30 %) [8]. Встановлено, що для мас на

основі важкоспікливої полімінеральної глини критична вологість становить 8 %, а для мас, які містять біловипальну каолініто-гідрослюдисту глину – 11 % та 15 % відповідно. Такі результати пояснюються тим, що сушильні властивості глинистих мас безпосередньо пов'язані з вмістом монтморилоніту у складі глин, а також з гранулометричним складом маси. Чим більшою є кількість монтморилоніту, тим вище чутливість сировини до сушіння. Це пов'язано з особливостями будови кристалічної ґратки монтморилоніту, елементарний пакет якої утворений двома зовнішніми тетраедричними шарами, кінці яких складаються з аніонів  $O_2^{2-}$ , що обумовлює слабе зв'язування суміжних пакетів, які мають негативний заряд. У зв'язку із цим між пакетний простір, який поглинає та утримує воду досягає  $9,6 \div 21 \text{ \AA}$  [9]. При сушці відбувається видалення вологи, що супроводжується активною усадкою матеріалу, яка при значній кількості монтморилонітової складової мас може викликати появу дефектів сушки. Однак це твердження відноситься до глин із загальним вмістом глинистої речовини не менше  $30 \div 40 \%$ . У випадку з меншим вмістом глинистої речовини також часто відзначають появу тріщин при сушінні, але воно виникає з причини недостатньої сполучної здібності маси, і тоді більш вагомим фактором, що визначає появу сушильних тріщин є високий вміст пиловатих часток, розмір яких коливається в межах  $0,05 \div 0,01 \text{ мм}$ .

Дослідження динаміки усадки клінкерних мас під час нагрівання в інтервалі температур  $20 \div 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  здійснювали з використанням дилатометра DIL 402 PC. Дилатограма зразка маси, яка містить 75 мас. % важкоспікливої полімінеральної глини та 15 мас. % кальчикських відсівів представлена на рис.2.

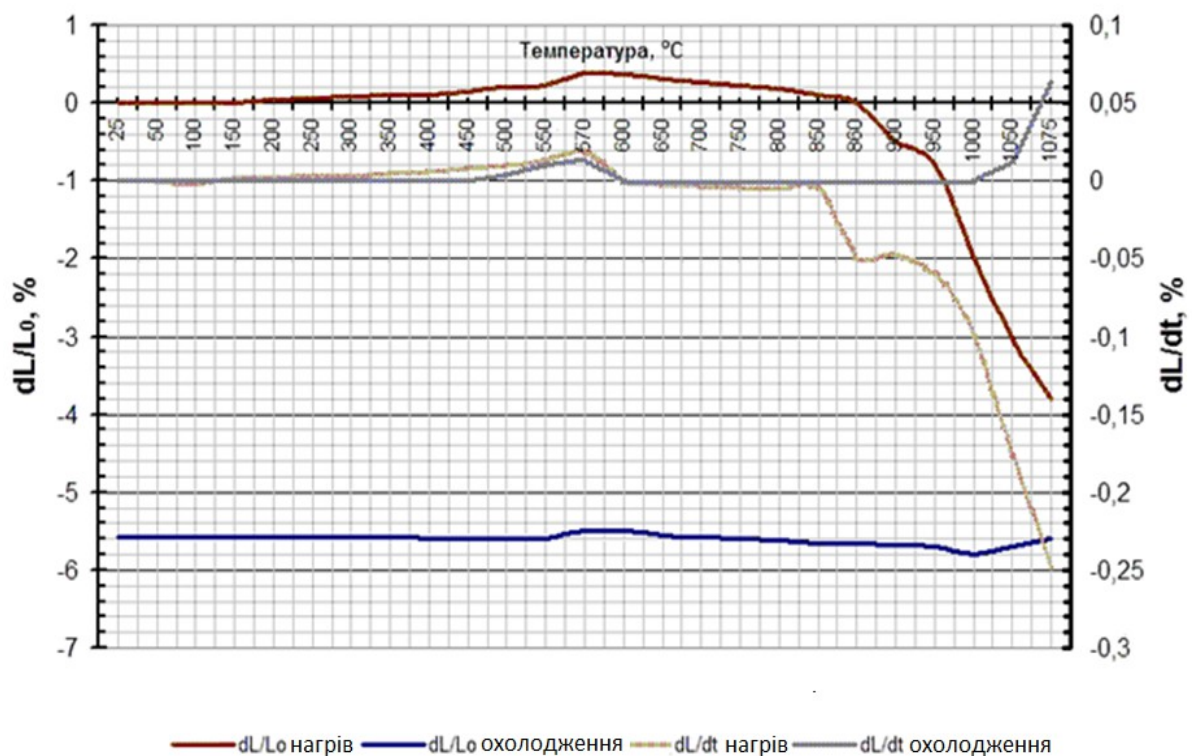


Рис. 2. Дилатограма зразка клінкерної маси

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що інтенсивне спікання матеріалу, яке супроводжується зменшенням відносної зміни його лінійних розмірів починається при 900 °С та продовжується до максимальної температури випалу 1075 °С. При цьому зменшення ( $dL/L_0$ ) становить близько 4 %. В інтервалі температур 900÷950 °С на дилатометричній кривій спостерігається невелика площадка, наявність якої свідчить про можливе утворення кристалічної фази. При нагріванні зразка в інтервалі температур 550÷600 °С відбувається збільшення лінійних розмірів зразка, що пояснюється поліморфними перетвореннями кварцу, які супроводжуються збільшенням об'єму кварцових зерен. Слід зазначити, що при охолодженні матеріалу в тому ж температурному інтервалі збільшення лінійних розмірів є майже непомітним, що свідчить про факт розчинення кварцу у високоактивному розплаві, утвореному при плавленні лужноземельних сієнітів, які входять до складу маси. Це є позитивним технологічним фактором, оскільки наявність великої кількості вільного кварцу в матеріалі призводить до розрихлення структури матеріалу під час випалу за рахунок утворення мікротріщин по контуру кварцових зерен. Звичайно, що в такому випадку спостерігається збільшення водопоглинання та зменшення морозостійкості та міцності керамічного матеріалу.

### Висновки

В результаті комплексних досліджень хіміко-мінерального складу сировинних матеріалів та дослідження процесів, що супроводжують їх термообробку, розроблено технологічні суміші, які дозволяють отримати як стінові, так і дорожні клінкерні вироби з комплексом властивостей, що задовольняють вимоги ДСТУ Б В.2.7–245:2010. Встановлена оптимальна кількість добавок у вигляді техногенної сировини (відходів видобування, переробки та збагачення кварц-польовошпатової сировини) та визначена їх роль, яка полягає в прискоренні процесів рідко фазового спікання та фазоутворення при температурі випалу 1100 °С. Визначено вплив співвідношення червоновипальної полімінеральної монтморилонітвмісної глини та біловипальної каолініто-гідрослюдистої глини на фізико-механічні та експлуатаційні властивості та колір клінкерних керамічних матеріалів. Здійснені розробки надають можливість отримати якісні вироби при використанні широко розповсюджених полімінеральних важкоспікливих глин. Залучення до виробництва відходів гірничовидобувної промисловості не вимагає внесення змін до традиційної технологічної лінії по виробництву клінкерної цегли. Використання запропонованої техногенної сировини дозволить скоротити виробничі витрати та знизити

собівартість продукції, що сприятиме підвищенню конкурентоздатності виробів на ринку клінкерних будівельних матеріалів.

### Бібліографічний список

1. Заюков І.В. Перспективи розвитку житлового будівництва в Україні: економічний та соціальний аспект / І.В.Заюков // Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві: Збірник наукових праць Вінницького національного технічного університету, 2008. – С. 104–109.
2. Федоренко Е.Ю. Технологические аспекты повышения качества клинкерных керамических материалов / Е.Ю. Федоренко, М.И.Рыщенко, Л.В. Присяжная // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С.Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІВ» ім. А.С.Бережного. – 2011. – № 111. – С. 119– 207.
3. Применение палеогеновых глин Харьковского яруса в технологии клинкерных материалов / [Рыщенко М.И., Федоренко Е.Ю., Цыбулько Э.С., Щукина Л.П., Стрельникова Е.А.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 68–72.
4. Блискун С.П. Комплексне використання кварц-польовошпатової сировини Лозуватського родовища в керамічному виробництві / С.П. Блискун, М.І. Рищенко, О.Ю. Федоренко // Будівельні матеріали та вироби. – 2009. – № 4 (57). – С 19 – 22.
5. Перспективы использования и применение отходов горнодобывающей промышленности в производстве плотнospеченной строительной керамики / [М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, Л.А. Михеенко Д.А. Филатов] // Сб. научн. трудов по материалам XVIII междунар. науч.- техн. конф., 7-11 июня 2010г. / под общей ред. к.т.н. В.Ф. Костенко, А.И. Абрамовича. – Харьков: УГНИИ «УкрВОДГЕО», 2010. – С. 81 – 88.
6. Резницкий Л.А. Химическая связь и превращения оксидов. – М.:Изд-во МГУ, 1991. – 164 с.
7. Вироби керамічні клінкерні. Технічні умови ДСТУ Б В.2.7.245:2010. – [Чинний від 2011-09-01]. - К. : Мін-во регіонального розвитку та будівництва України, 2011. – 31 с.
8. Кондратенко В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства / В.А.Кондратенко. – М.: Композит, 2005. – 512 с.
9. Murray H.H. Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Septiolit and common Clays / H.Murray. – Amsterdam, the Netherlands: Elsvier, 2007. – 180 p.

